

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

**2.216.108**

②1 N° d'enregistrement national :

**74.03511**

(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

②2 Date de dépôt ..... 1er février 1974, à 16 h 30 mn.

④1 Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 35 du 30-8-1974.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) B 32 b 7/12; B 65 b 51/10; B 65 d 65/40.

⑦1 Déposant : Société dite : TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

⑤4 Film stratifié adhésif à chaud.

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée au Japon le 2 février 1973,  
n. 13.956/1973 au nom de la demanderesse.*

La présente invention concerne un film stratifié adhésif à chaud, présentant une excellente résistance à la chaleur. Plus particulièrement, l'invention concerne un film stratifié adhésif à chaud, ayant une excellente résistance à la chaleur, qu'on produit en stratifiant un film  
5 choisi parmi un film de matière plastique ayant une excellente résistance à la chaleur tel que les polyesters, les polyamides ou les polycarbonates et une feuille d'un métal tel que l'aluminium ou le cuivre, avec un film d'une résine constituée essentiellement d'un copolyester séquencé.

On a utilisé précédemment des films résistant à la chaleur  
10 tels que des films de polyester, des films de polyamide et des films de polycarbonate, et une feuille métallique, telle qu'une feuille d'aluminium ou une feuille de cuivre, dans diverses applications, par exemple comme emballages alimentaires, matériau isolant, ruban ou similaires, par suite de leurs excellentes propriétés mécaniques, électriques et chimiques  
15 (telles que la résistance aux agents chimiques, à l'huile et à l'eau), leur résistance à la chaleur et leur résistance au froid. Cependant, on les a utilisés rarement isolément et, généralement, en les stratifiant en partie ou en totalité les uns avec les autres, ou avec d'autres films plastiques ou feuilles métalliques. Ces films plastiques ou feuilles métalliques n'ont  
20 pas en soi de propriétés adhésives à chaud et, par conséquent, on a proposé divers procédés pour leur conférer cette propriété d'adhésion à chaud. Parmi ces procédés, on préfère déposer une résine thermoplastique sur la surface du film du fait qu'on peut la faire adhérer par chauffage sous pression pendant une durée brève et qu'il n'existe pas de problème de  
25 durée de conservation en pot. Par suite de la résistance médiocre à la chaleur des résines thermoplastiques, lorsqu'on réalise un dépôt de résine thermoplastique, la résistance à la chaleur du film de polyester, du film de polyamide ou du film de polycarbonate ne peut être utilisée de façon efficace.

30 Par conséquent, on recherche un film (stratifié) présentant à la fois une excellente résistance à la chaleur et une excellente adhésion à chaud dans le domaine de l'emballage et des éléments électriques.

Dans le domaine de l'emballage des appareils médicaux et des aliments, on stérilise généralement la matière emballée par chauffage à  
35 plus de 100°C, généralement entre 110 et 120°C. Pour obtenir une stérilisation complète au-delà de 100°C, il est nécessaire de chauffer à environ 120°C pendant 15 mn ou plus dans un autoclave (récipient de stérilisation sous pression). Egalement, en plus du stade de stérilisation, un traitement

complémentaire de même durée dans l'autoclave, avant et après la stérilisation, est nécessaire et, par conséquent, on recherche à réduire la durée de stérilisation pour rationaliser le traitement à l'autoclave et en réduire le coût. On doit conduire la stérilisation par la chaleur à une température suffisamment élevée, pendant une durée suffisante pour tuer les spores des bactéries qui sont très résistantes vis-à-vis de la chaleur et le rapport entre la température et la durée suffisante pour tuer les spores a un caractère logarithmique. Ceci veut dire que le nombre de spores tuées varie de façon logarithmique avec la variation de température et de temps. Par conséquent, lorsqu'on élève la température de stérilisation, on peut réduire considérablement la durée de stérilisation.

Un film classique utilisé pour la stérilisation à l'autoclave peut être un film stratifié à deux couches, constitué d'un film de polyéthylène ou d'un film de polyester, d'un film de polyamide ou d'un film de polycarbonate et d'un film à trois couches dans lequel une feuille d'aluminium est placée entre les deux couches du film stratifié précédent. Dans ces films stratifiés, le film de polyester, le film de polyamide et le film de polycarbonate sont essentiellement utilisés pour conférer des propriétés mécaniques, y compris la résistance à la chaleur et la résistance au froid du stratifié, la feuille métallique, par exemple en aluminium, étant utilisée comme écran contre l'oxygène, la vapeur, la lumière, les rayons ultraviolets et similaires, et le film de polyéthylène étant utilisé pour permettre essentiellement le scellage à chaud du stratifié. Un emballage réalisé en ces matières stratifiées doit résister aux températures élevées et aux pressions élevées du stade de stérilisation à l'autoclave, mais en réalité, il tolère juste la température de stérilisation classique à l'autoclave qui est d'environ 120°C, par suite de la présence du film de polyéthylène utilisé pour permettre le scellage à chaud. Pour rationaliser l'autoclavage, il est souhaitable d'utiliser des températures de stérilisation plus élevées et, par conséquent, on recherche un stratifié adhésif à chaud amélioré, pouvant résister à des température de stérilisation plus élevées telles que 130°C ou plus.

En plus des éléments électriques, on a utilisé des stratifiés constitués d'une feuille métallique telle qu'une feuille d'aluminium, une feuille de cuivre avec un film de polyester, un film de polyamide ou un film de polycarbonate, comme éléments de chauffage électrique et comme circuits imprimés et, ces films et feuilles doivent avoir des propriétés d'adhésion à chaud et de résistance à la chaleur.

Ces propriétés sont décrites plus en détail ci-après.

De façon générale, pour obtenir un film ayant une excellente adhésion à chaud, la couche de résine adhésive à chaud du film doit :

- (1) se liquéfier par chauffage et par conséquent s'écouler dans tous les coins et recoins de la surface d'un objet auquel elle doit adhérer,
  - (2) avoir une bonne affinité avec l'objet auquel elle doit adhérer, avoir un bon mouillage thermodynamique et provoquer l'existence de forces intermoléculaires avec l'objet auquel elle adhère,
  - (3) se solidifier rapidement,
  - (4) avoir une faible contrainte résiduelle, et
  - (5) avoir une bonne flexibilité de façon qu'il ne se produise aucune concentration de contrainte lorsqu'on la détruit et, simultanément, avoir une bonne force de cohésion, suffisante pour résister à la destruction.
- La résistance à la destruction est la résistance que doit présenter le film stratifié après adhésion ou scellage à chaud et le film doit satisfaire à la condition indiquée en (5) ci-dessus à température élevée, lorsqu'on le traite à température élevée. De plus, on utilise généralement le film stratifié dans une gamme étendue de températures, comprise entre des températures élevées et la température ordinaire et, par conséquent, la résine doit avoir un bon caractère dynamique lui permettant de satisfaire à la condition (5) ci-dessus dans une gamme étendue de températures, allant d'une température élevée telle que 130°C ou plus, à une température faible, telle que la température ordinaire ou une température plus basse.

Parmi les conditions (1) à (5) précitées, la condition (5), c'est-à-dire la propriété dynamique, joue un rôle particulièrement important pour conférer au film stratifié l'excellente résistance d'adhésion ou l'excellente résistance de scellage à chaud dans la gamme étendue de températures indiquée, et cette propriété dynamique dépend en grande mesure des propriétés thermiques de la résine adhésive. Pour obtenir un film stratifié présentant cette excellente force d'adhésion ou force de scellage à chaud dans la gamme étendue de températures indiquée, la couche de résine adhésive doit avoir de préférence des propriétés thermiques telles que son point de transition vitreuse soit inférieur à la température ordinaire et son point de fusion soit supérieur à 130°C.

En l'occurrence, la demanderesse a étudié la condition (5) et a découvert que pour obtenir le film désiré présentant l'excellente force d'adhésion ou force de scellage à chaud, les propriétés dynamiques de la couche de résine adhésive doivent satisfaire aux conditions indiquées

ci-dessous. La couche de résine adhésive doit avoir un module d'Young  $\epsilon$  pour une vitesse de la tête de 30 cm/mn de :

$$10^7 \text{ (dyn/cm}^2\text{)} < \epsilon < 10^{10} \text{ (dyn/cm}^2\text{)}$$

et un allongement à la rupture  $(\Delta l/l_0) \times 100$  (taux d'allongement par rapport à la longueur initiale) de :

$$(\Delta l/l_0) \times 100 > 40 \text{ (\%)}$$

Lorsque la couche de résine adhésive a un module d'Young de  $10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup> ou plus, elle devient dure et vitreuse et, par conséquent, une concentration de contrainte à la surface, etc. se produit en formant un produit ayant une force d'adhésion ou force de scellage à chaud médiocre et, d'autre part, lorsque la couche de résine adhésive a un module d'Young de  $10^7$  dyn/cm<sup>2</sup> ou moins, elle devient molle et ne conserve pas une force de cohésion suffisante pour résister à la destruction et ne possède pas une force d'adhésion ou une force de scellage excellente, même si l'allongement à la rupture est supérieur à 40%. De plus, lorsque la couche de résine adhésive a un allongement à la rupture de 40% ou moins, elle n'est pas suffisamment solide pour résister à la destruction et ne peut avoir une force de scellage à chaud ou force d'adhésion excellente, même si le module d'Young est dans la gamme de  $10^7$  (dyn/cm<sup>2</sup>) <  $\epsilon$  <  $10^{10}$  (dyn/cm<sup>2</sup>).

Par conséquent, pour obtenir le film désiré ayant l'excellente force d'adhésion ou force de scellage à chaud dans la gamme étendue de températures allant d'une faible température, inférieure par exemple à la température ordinaire, à une température élevée, telle que 130°C ou plus, la couche de résine adhésive doit satisfaire aux conditions suivantes à 20°C et 130°C:

$$10^7 \text{ (dyn/cm}^2\text{)} < \epsilon < 10^{10} \text{ (dyn/cm}^2\text{)}$$

$$(\Delta l/l_0) \times 100 > 40 \text{ (\%)}$$

Il est préférable que la couche de résine adhésive présente le module d'Young et l'allongement à la rupture compris dans la gamme ci-dessus, même lorsque la température est supérieure à 130°C.

La demanderesse a poursuivi des recherches pour mettre au point une excellente résine adhésive, satisfaisant non seulement à la condition (5) ci-dessus, mais également aux conditions (1) à (4) et a découvert un film stratifié, adhésif à chaud, ayant une excellente résistance à la chaleur à une température comprise entre une basse température, inférieure

par exemple à la température ordinaire et une température élevée telle que 130°C et plus.

Un des buts de l'invention est un film stratifié adhésif à chaud, présentant une résistance à la chaleur supérieure à celle du polyéthylène, qu'on obtient par placage d'un film choisi parmi un film de matière plastique ayant une excellente résistance à la chaleur, telle que les polyesters, les polyamides ou les polycarbonates et une feuille de métal, telle que l'aluminium ou le cuivre, avec un film d'une résistance constituée essentiellement d'un copolyester séquencé.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit.

Selon l'invention, on peut produire le film stratifié désiré en revêtant un film de base constitué d'un film plastique ou d'une feuille métallique d'un film de copolyester séquencé.

Le film plastique utilisé comme film de base peut être constitué d'un polyester (tel que le polytéréphtalate d'éthylène, un poly(téréphtalate d'éthylène/isophtalate d'éthylène), le polytéréphtalate de tétraméthylène ou le polydicarboxylate-4,4' d'éthylènediphénoxy-2,2 éthane), un polyamide (tel que le Nylon 6, le Nylon 66, le Nylon 6/10 ou un polyadipamide de xylylène), un polycarbonate (dérivant de l'isopropylidène-4,4' diphénol, c'est-à-dire du bisphénol A), un copolymère constitué essentiellement des monomères des polymères ci-dessus ou un mélange de ces polymères ou copolymères avec d'autres polymères possédant de façon semblable une résistance à la chaleur excellente ou supérieure à celle des polymères ou copolymères ci-dessus. Le film plastique peut être sans orientation, à orientation uniaxiale ou à orientation biaxiale, mais on préfère particulièrement les films à orientation biaxiale. Ces films peuvent renfermer d'autres additifs tels qu'un agent antistatique, un lubrifiant, un agent empêchant le trouble, un plastifiant, un stabilisant, un agent empêchant l'adhérence entre les feuilles, un colorant ou similaires. Les feuilles métalliques peuvent être constituées d'un métal tel que l'aluminium ou le cuivre. Le film de base utilisé dans l'invention a de préférence un point de fusion de 200°C ou plus.

Le copolyester séquencé qu'on plaque sur le film de base est constitué d'un segment de polyester cristallin ayant un point de fusion élevé et d'un segment de polymère ayant un bas point de fusion et un poids moléculaire de 400 ou plus. Le copolyester séquencé doit avoir un point de fusion supérieur à 180°C, mais inférieur à la température à laquelle les caractéris-

tiques du film de base sont altérées et, de plus, doit avoir des propriétés dynamiques (lorsqu'on le soumet à une traction à 20°C et 130°C avec une vitesse de la tête de 30 cm/mn) telles qu'un module d'Young  $E$  (dyn/cm<sup>2</sup>) et une rupture à l'allongement  $(\Delta l/l_0) \times 100$  (%) correspondant

5 respectivement aux valeurs suivantes :

$$10^7 \text{ (dyn/cm}^2\text{)} < E < 10^{10} \text{ (dyn/cm}^2\text{)} \text{ et}$$

$$(\Delta l/l_0) \times 100 > 40 \text{ (\%)}$$

La température à laquelle les caractéristiques du film de base sont altérées  
10 est la température à laquelle les propriétés dynamiques du film de base sont altérées lorsque le film de base est constitué d'un polymère ayant une excellente résistance à la chaleur tel que les polyesters, les polyamides ou les polycarbonates, et cette température peut généralement être inférieure d'environ 20°C au point de fusion du polymère (film de base). Lorsque le  
15 film de base est constitué d'une feuille métallique, cette température est d'environ 300°C, car les caractéristiques de la feuille métalliques sont modifiées pour une température plus élevée.

Le segment de polyester cristallin ayant un point de fusion élevé peut avoir un point de fusion de 200°C ou plus, lorsqu'il forme à lui  
20 seul un polymère susceptible de former les fibres. On peut citer comme exemples de polyester cristallin, des composants constitués essentiellement d'un polyester aromatique ayant une liaison en position para telle que le motif téréphtalate d'éthylène, le motif téréphtalate de tétraméthylène ou similaires. On préfère un composant constitué à 70% ou plus en poids de  
25 motifs téréphtalate d'éthylène ou de motifs téréphtalate de tétraméthylène. Il peut renfermer une certaine quantité d'un diacide tel que l'acide isophthalique, l'acide adipique, l'acide sébacique ou l'acide dodécanoïque. Le segment de polyester cristallin de point de fusion élevé a de préférence un poids moléculaire de 400 à 10 000.

30 Le segment de polymère ayant un bas point de fusion peut être pratiquement amorphe dans le copolyester séquencé. Des exemples de segment de polymère ayant un bas point de fusion sont un polyéther, un polyester aliphatique, une polylactone ou similaires. Le segment de polymère a généralement un poids moléculaire de 400 à 6 000 et de préférence 700 à 3 000. La  
35 teneur en segment de polymère à bas point de fusion du copolyester séquencé est de préférence comprise dans la gamme de 5 à 80% en poids et mieux de 10 à 60% en poids, et tout particulièrement de 20 à 50% en poids.

Des exemples de segment de polymère à bas point de fusion approprié sont le polyéthylèneglycol, le polytétraméthylèneglycol, le polyadipate d'éthylène, le polydodécanoate d'éthylène, le polyadipate de néopentyle, le polysébacate de néopentyle, le polydodécanoate de néopentyle, la poly( $\epsilon$ -caprolactone), la polypivalolactone et similaires.

On peut citer comme exemples appropriés de copolyester séquencé, un copolymère séquencé de polytéréphtalate d'éthylène et de polyoxyde d'éthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de polyoxyde d'éthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate d'éthylène et de polyoxyde de tétraméthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de polyoxyde de tétraméthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate d'éthylène et de poly- $\epsilon$ -caprolactone, un copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de poly- $\epsilon$ -caprolactone, un copolymère séquencé de polytéréphtalate d'éthylène et de polypivalolactone, un copolymère séquencé de polytéréphtalate d'éthylène et de polyadipate d'éthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate d'éthylène et de polysébacate de néopentyle, un copolymère séquence de polytéréphtalate de tétraméthylène et de polydodécanoate d'éthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de polydodécanoate de néopentyle, un copolymère séquencé de polytéréphtalate-isophtalate d'éthylène et de polyoxyde de tétraméthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate-isophtalate de tétraméthylène et de polyoxyde de tétraméthylène et similaires.

On peut réaliser le film stratifié de l'invention selon le procédé d'extrusion-doublage, c'est-à-dire en extrudant à l'état fondu le copolyester séquencé et en le plaquant sur le film de base ou selon le procédé de doublage à sec, c'est-à-dire en appliquant un adhésif au film de base ou au film de copolyester séquencé en séchant l'adhésif, puis en réunissant les deux éléments. Lorsqu'on utilise le procédé d'extrusion-doublage, on peut extruder directement le film de copolyester séquencé et en revêtir le film de base ou, éventuellement, on peut appliquer un adhésif connu quelconque au film de base et le sécher avant l'extrusion et le recouvrement avec le film de copolyester séquencé. On peut également réaliser le film stratifié de l'invention en appliquant une solution de copolyester séquencé sur le film de base, selon les techniques de revêtement par rouleau gravé, à rouleaux inversés, à la barre ou par pulvérisation ou similaires et en séchant pour éliminer le solvant.



Le film de base et le copolyester séquencé peuvent avoir des épaisseurs variables. On choisit l'épaisseur appropriée selon l'utilisation du film stratifié et ses conditions d'emploi mais, de préférence, l'épaisseur du film de base doit être de 10  $\mu\text{m}$  ou plus, mieux de 10 à 500  $\mu\text{m}$  et tout particulièrement de 10 à 30  $\mu\text{m}$ , et celle du film de copolyester séquencé est de préférence de 30  $\mu\text{m}$  ou plus, et mieux, de 30 à 500  $\mu\text{m}$  et tout particulièrement de 30 à 100  $\mu\text{m}$ .

Dans le film stratifié de l'invention, on peut éventuellement disposer un autre film plastique ou une autre feuille métallique à l'extérieur du film de base ou entre le film de base et le film de copolyester séquencé, ou réaliser un revêtement complémentaire avec une autre résine ou une impression complémentaire.

On peut sceller à chaud le film stratifié de l'invention, sans que le film plastique tel qu'un film de polyester, de polyamide ou de polycarbonate ou le film métallique perdent leurs propriétés dynamiques et leurs bel aspect et en obtenant une excellente force du scellage dans une gamme étendue de températures allant de températures basses, inférieures par exemple à la température ordinaire, à des températures élevées pouvant dépasser 130°C.

De plus, le film stratifié de l'invention présente une excellente résistance au déchirement, à la formation de piqûres, aux chocs, à l'usure et à l'huile, les films n'ont pas tendance à coller entre eux et, de plus, ne sont pas toxiques.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants, dans lesquels les parties sont exprimées en poids. On réalise les essais de la façon suivante :

(1) Module d'Young et allongement à la rupture.

On fond le matériau à étudier et on le façonne en un film qu'on laisse sécher. On découpe le film d'essai ainsi obtenu en bandes larges de 1 cm, qu'on laisse reposer à la température indiquée, pendant 5 mn, en utilisant un appareil Tensilon (type UTM-III, fabriqué par Toyo Seiki K.K.). On trace la courbe charge-allongement pour un écartement initial de 1,5 cm avec une vitesse de traction de 30 cm/mn, et on calcule, à partir de la courbe, le module d'Young  $E$  ( $\text{dyn/cm}^2$ ) et l'allongement à la rupture  $(\Delta l/l_0) \times 100$  (%).

(2) Point de fusion.

En utilisant un appareil de microdétermination du point de fusion (fabriqué par Yanagimoto Seisakusho), on élève la température à la

vitesse de 1°C/mn et on détermine le point de noircissement au microscopie polarisant.

(3) Force du scellage à chaud du film stratifié.

On utilise la machine Tensilon (type UTM-III, fabriqué par Toyo Seiki K.K.). On laisse reposer à la température indiquée pendant 5 mn le film stratifié scellé à chaud, puis on le soumet à un pelage en T avec une vitesse de tête de 30 cm/mn.

#### EXEMPLE 1.

On introduit dans un réacteur en acier inoxydable, 10000 parties de téréphtalate de diméthyle, 5 800 parties de butanédiol-1,4 et 6 parties de tétrabutylate de titane et on soumet le mélange à une réaction d'échange d'ester entre 140 et 230°C sous atmosphère d'azote. On ajoute le mélange réactionnel à un mélange de polyoxyde de tétraméthylène ayant un poids moléculaire de 1 000 (3 800 parties) et d'Irganox 1010 (30 parties; anti-oxydant fabriqué par Ciba-Geigy) qu'on a préchauffé à 230°C. On abaisse progressivement la pression dans le réacteur en élevant la température, puis on soumet le mélange à une réaction de polycondensation à 245°C sous une pression réduite d'environ 0,1 mm Hg, pendant 2 h, et en agitant. On refroidit à l'eau le copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de polyoxyde de tétraméthylène ainsi obtenu, puis on le granule en obtenant des granules cylindriques ayant un diamètre de 3 mm et une longueur de 3 mm, qu'on sèche à 80°C sous une pression d'environ 0,1 mm Hg pendant 5 h. La viscosité réduite du copolymère ainsi obtenu est de 1,74 dl/g, mesurée à la concentration de 0,2 g/dl dans un mélange 6/4 en poids de phénol et de tétrachloroéthane et à 30°C. Le point de fusion est de 215°C.

On presse à chaud le copolyester séquencé à 230°C, sous une pression de 4 bars, pendant 30 s, en utilisant une plaque de fer revêtue de polytétrafluoroéthylène, puis on laisse refroidir pour obtenir un film. On mesure les propriétés dynamiques du film ainsi obtenu à la température ordinaire (20°C), à 130°C et à 160°C.

Comme film de base, on utilise un film de polytéréphtalate d'éthylène à orientation biaxiale, ayant une épaisseur de 19 µm et, comme adhésif, on utilise une solution à 15% en solide d'un mélange 95/5 en poids de Vylon 300 (fabriqué par Toyo Boseki K.K.) et de Collonate L (fabriqué par Nippon Polyuréthane K.K.) dans l'acétate d'éthyle. On applique l'adhésif au film de base avec un enducteur à rouleau gravé (mailles de 100 µm x 40 µm) et on fait passer le produit obtenu à travers un séchoir de 2 m à la vitesse

de 30 m/mn, puis on réalise un doublage avec un film de copolyester séquencé non orienté, ayant une épaisseur de 40  $\mu$ m, avec une température de serrage de 90 à 95°C et une pression de serrage de 5 bars selon le procédé de doublage à sec. On réunit les deux feuilles du film stratifié ainsi obtenu

5 de telle sorte que les faces constituées par le copolyester séquencé non orienté des deux films se regardent, puis on scelle à chaud à 250°C sous une pression de 2 bars pendant 1 s. Les propriétés dynamiques de la couche de résine de polyester séquencé figurent dans le tableau I ci-après et la force du scellage à chaud du film stratifié figure dans le tableau II ci-

10 après. A titre comparatif, on mesure les propriétés dynamiques et la force de scellage à chaud de polyéthylènes et d'un copolyester statistique, ayant des points de fusion semblables à celui du copolyester séquencé précédent. Les résultats figurent respectivement dans le tableau I et le tableau II.

#### EXEMPLE COMPARATIF 1

15 On reprend l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise, au lieu du copolyester séquencé, le copolyester statistique suivant.

Le copolyester statistique, constitué de polytéréphtalate d'éthylène et de dicarboxylate de dodécane dans le rapport molaire de 80/20, est obtenu selon un procédé classique d'échange d'ester à partir du téréphtalate de diméthyle, de l'éthylèneglycol et de l'acide dodécanedicarboxylique.

20 Il a une viscosité intrinsèque de 0,695 dl/g, mesurée dans un mélange 6/4 en poids de phénol et de tétrachloro-1,1,2,2 éthane à 30°C.

#### EXEMPLE COMPARATIF 2

On reprend l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise, au lieu

25 du copolyester séquencé, un polyéthylène de viscosité élevée (Hizex # 5600F, fabriqué par Mitsui Toatsu Chemicals Inc.).

#### EXEMPLE COMPARATIF 3

On reprend l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise, au lieu du copolyester séquencé, un polyéthylène à faible viscosité (Sumikasen #

30 F 702-2, fabriqué par Sumitomo Chemical Co. Ltd.).

On réalise le scellage à chaud du copolyester statistique de l'exemple comparatif 1 en opérant comme pour le copolyester séquencé de l'exemple 1. On scelle à chaud les polyéthylènes des exemples comparatifs 2 et 3 en opérant de la façon suivante : on extrude à l'état fondu le poly-

35 éthylène et on en revêt, avec une épaisseur de 40  $\mu$ m, un film de polytéréphtalate d'éthylène à orientation biaxiale épais de 12  $\mu$ m. On réunit deux feuilles du film stratifié ainsi obtenu en mettant face à face la couche de

polyéthylène des deux films, puis on scelle à chaud à 250°C sous une pression de 2 bars pendant 1 s.

TABLEAU I

5	Numéro de l'exemple correspondant à la couche de résine	Point de fusion (°C)	Module d'Young $\epsilon$ (dyn/cm <sup>2</sup> )			Allongement à la rupture $(\Delta l/l_0) \times 100$ (%)		
			20°C	130°C	160°C	20°C	130°C	160°C
10	Exemple 1	215	$2,0 \times 10^9$	$5,0 \times 10^8$	$4,0 \times 10^8$	400	400	300
	Exemple comparatif 1	215	$7,6 \times 10^8$	$3,0 \times 10^8$	$2,7 \times 10^8$	50	20	10
15	Exemple comparatif 2	132	$2,7 \times 10^9$	$2,0 \times 10^8$	*	200	100	*
	Exemple comparatif 3	110	$3,3 \times 10^9$	*	*	300	*	*

20 Nota : \* Il est impossible de réaliser la mesure car la matière est fondue.

TABLEAU II

25	Numéro de l'exemple correspondant au film stratifié	Force du scellage à chaud (g/cm)	
		20°C	160°C
	Exemple 1	4000	500
	Exemple comparatif 1	1000	50
	Exemple comparatif 2	2400	0
	Exemple comparatif 3	1500	0

30 Comme le montrent les résultats ci-dessus, le film stratifié comportant une couche de résine de copolyester séquencé de l'invention présente une excellente force de scellage à chaud, non seulement à la température ordinaire, mais également à une température élevée de 160°C et, d'autre part,

le film stratifié des exemples comparatifs ne présente pas cette excellente force de scellage à chaud à température élevée.

#### EXEMPLE 2

A un film de polytéréphtalate d'éthylène à orientation biaxiale épais de 12  $\mu\text{m}$ , on applique un agent d'ancrage constitué d'un isocyanate (EL 250, fabriqué par Toyo Ink K.K. à la concentration de 4%) en utilisant une calandre et on fait passer le produit obtenu dans un séchoir de 2 m où on le sèche par de l'air chaud à 110°C. On extrude à l'état fondu sur la couche de revêtement, le copolyester séquencé de l'exemple 1, avec une température de la résine de 230°C et on réalise un doublage sur une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$  à la vitesse de 40 m/mn. On scelle à chaud le film stratifié ainsi obtenu et on mesure la force du scellage à chaud comme décrit dans l'exemple 1. La force du scellage à chaud est de 3 600 g/cm à la température ordinaire et de 550 g/cm à 160°C.

#### EXEMPLE 3

On introduit dans un réacteur en acier inoxydable, 6 200 parties de téréphtalate de diméthyle, 4 000 parties de butanediol-1,4 et 5,5 parties de tétrabutylate de titane et on soumet le mélange à une réaction d'échange d'ester entre 140 et 230°C sous atmosphère d'azote. On ajoute le mélange réactionnel à un mélange de polyoxyde de tétraméthylène ayant un poids moléculaire de 1 000 (5 000 parties) et de Sumillizer BHT (antioxydant fabriqué par Sumitomo Chemical Co., Ltd; 23 parties) qu'on a préchauffé à 230°C. On abaisse progressivement la pression dans le réacteur en élevant la température, puis on soumet le mélange à une réaction de polycondensation à 245°C sous une pression réduite d'environ 0,1 mm Hg pendant 2 h en agitant, en obtenant un copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de polyoxyde de tétraméthylène. On sèche le copolymère séquencé ainsi obtenu à 80°C sous une pression réduite d'environ 0,1 mm Hg pendant 5 h. La viscosité réduite ( $\eta_{sp}/C$ ) du copolymère est de 1,99 dl/g, mesurée à la concentration de 0,2 g/dl dans un mélange 6/4 en poids de phénol et de tétrachloroéthane à 30°C. Le point de fusion est de 205°C.

On presse à chaud le copolyester séquencé à 230°C sous une pression de 4 bars pendant 30 s en utilisant une plaque de fer revêtue de polytétrafluoroéthylène, puis on laisse refroidir en obtenant un film. On mesure les propriétés dynamiques du film ainsi obtenu, à la température ordinaire 20°C, 130°C et 150°C. Les résultats figurent dans le tableau III suivant.

TABLEAU III

Module d'Young $E$ (dyn/cm <sup>2</sup> )			Allongement à la rupture ( $\Delta l/l_0$ ) x 100 (%)		
20°C	130°C	150°C	20°C	130°C	150°C
1,0 x 10 <sup>9</sup>	3,5 x 10 <sup>8</sup>	2,0 x 10 <sup>8</sup>	500	400	300

Comme film de base, on utilise un film de polytéréphtalate d'éthylène à orientation biaxiale, épais de 10  $\mu$ m, un film de Nylon 66 ayant une épaisseur de 20  $\mu$ m ou un film de polycarbonate ayant une épaisseur de 20  $\mu$ m et comme adhésif, on utilise une solution à 15% en matières solides d'un mélange 95/5 en poids de Vylon 300 (fabriqué par Toyo Boseki K.K.) et de Collonate L (fabriqué par Nippon Polyuréthane K.K.) dans l'acétate d'éthyle. On applique l'adhésif au film de base avec un enducteur à rouleau gravé (avec une ouverture de mailles de 150  $\mu$ m x 40  $\mu$ m) et on fait passer le produit obtenu dans un séchoir de 2 m à la vitesse de 30 m/mn, puis on double avec un film de copolyester séquencé non orienté, ayant une épaisseur de 40  $\mu$ m avec une température de serrage de 90 à 95°C et une pression de serrage de 5 bars, selon le procédé de doublage à sec. On réunit deux feuilles du film stratifié ainsi obtenu, le côté constitué par le copolyester séquencé non orienté des deux films se regardant, puis on scelle à chaud dans les conditions suivantes :

Lorsqu'on utilise le film de polytéréphtalate d'éthylène comme film de base :

température : 250°C, pression : 2 bars/seconde.

Lorsqu'on utilise le film de Nylon 66 comme film de base :

température : 240°C, pression : 2 bars/seconde.

Lorsqu'on utilise comme film de base le polycarbonate dérivant du bisphénol A :

température : 220°C, pression : 2 bars/seconde.

Les résultats figurent dans le tableau IV suivant.

TABLEAU IV

Film de base	Température	
	20°C	150°C
Polytéréphtalate d'éthylène	3000 (g/cm)	500 (g/cm)
Nylon 66	2000	300
Polycarbonate	2800	300

## EXEMPLE 4

On introduit dans un réacteur en acier inoxydable 6 200 parties de téréphtalate de diméthyle, 5 000 parties d'éthylèneglycol, 5 parties d'acétate de zinc et 3 parties de trioxyde d'antimoine et on soumet le mélange à une réaction d'échange d'ester entre 140 et 230°C sous atmosphère d'azote. On ajoute ce mélange réactionnel à un mélange de polyoxyde de tétraméthylène ayant un poids moléculaire de 1 000 (5 000 parties) et d'Irganox 1010 (antioxydant fabriqué par Ciba-Geigy; 23 parties) qu'on a préchauffé à 230°C. On abaisse progressivement la pression dans le réacteur en élevant la température, puis on soumet le mélange à une réaction de polycondensation à 245°C sous une pression réduite d'environ 0,1 mm Hg pendant 2 h et en agitant. On sèche le produit réactionnel à 80°C sous une pression réduite d'environ 0,1 mm Hg pendant 2 h. La viscosité réduite ( $\eta_{sp}/C$ ) du copolymère ainsi obtenu est de 1,59 dl/g, mesurée à la concentration de 0,2 g/dl dans un mélange 6/4 en poids de phénol et de tétrachloroéthane à 30°C. Le point de fusion est de 200°C.

On presse à chaud le copolyester séquencé à 230°C sous 4 bars pendant 30 s, en utilisant une plaque de fer revêtue de polytétrafluoroéthylène, puis on laisse refroidir en obtenant un film. On mesure à 20°C, 130°C et 150°C les propriétés dynamiques du film ainsi obtenu. Les résultats figurent dans le tableau V. suivant.

TABLEAU V

Module d'Young $E$ (dyn/cm <sup>2</sup> )			Allongement à la rupture ( $\Delta l/l_0$ ) x 100 (%)		
20°C	130°C	150°C	20°C	130°C	150°C
6,0 x 10 <sup>8</sup>	2,5 x 10 <sup>8</sup>	1,0 x 10 <sup>8</sup>	600	400	300

Comme film de base, on utilise un film de p lytéréphthalate d'éthylène à orientation biaxiale, ayant une épaisseur de  $19\mu\text{m}$  et comme adhésif, on utilise une solution à 15% en constituants solides d'un mélange 95/5 en poids de Vylon 300 (fabriqué par Toyo Boseki K.K.) et de Collonate L (fabriqué par Nippon Polyuréthane K.K.) dans l'acétate d'éthyle. On applique l'adhésif au film de base avec un enducteur à rouleau gravé (ouverture de mailles  $150\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ ), on fait passer le produit obtenu dans un séchoir de 2 m à la vitesse de 30 m/mn., puis on réalise un doublage avec un film de copolyester séquencé non orienté, ayant une épaisseur de  $40\mu\text{m}$ , avec une température de serrage de 90 à 95°C et une pression de serrage de 5 bars, selon le procédé de doublage à sec. On réunit deux feuilles du film stratifié ainsi obtenu, les films de copolyester séquencé non orienté se regardant, puis on scelle à chaud à 250°C sous 2 bars pendant 1 s. La résistance du scellage à chaud du film est de 2 800 g/cm à la température ordinaire et de 200 g/cm à 150°C.

#### EXEMPLE 5

On introduit dans un réacteur en acier inoxydable, 6 000 parties de téréphthalate de diméthyle, 2 000 parties d'isophtalate de diméthyle, 4 600 parties de butanediol-1,4 et 4,5 parties de tétrabutylate de titane, puis on soumet le mélange à une réaction d'échange d'ester entre 140 et 230°C, sous atmosphère d'azote. On ajoute le mélange réactionnel à un mélange de polyoxyde de tétraméthylène ayant un poids moléculaire de 1000 (3 000 parties) et d'Irganox 1010 (antioxydant, fabriqué par Ciba Geigy; 24 parties) qu'on a préchauffé à 230°C. On abaisse progressivement la pression dans le réacteur en élevant la température, puis on soumet le mélange à une réaction de polycondensation à 245°C sous une pression réduite d'environ 0,1 mm Hg pendant 2 h, en agitant, pour obtenir un copolymère séquencé de poly(téréphthalate-isophtalate de tétraméthylène) et de polyoxyde de tétraméthylène. On sèche le produit réactionnel à 80°C sous une pression réduite d'environ 0,1 mm Hg pendant 2 h. La viscosité réduite ( $\eta_{sp}/C$ ) du copolymère ainsi obtenu est de 1,70 dl/g, mesurée à la concentration de 0,2 g/dl dans un mélange 6/4 en poids de phénol et de tétrachloroéthane à 30°C. Le point de fusion est de 185°C.

On presse à chaud le copolyester séquencé à 230°C sous 4 bars pendant 30 s, en utilisant une plaque de fer revêtue de polytétrafluoroéthylène, puis on laisse refroidir en obtenant un film. On mesure les propriétés dynamiques du film ainsi obtenu, à la température ordinaire, à 130°C et à 160°C. Les résultats figurent dans le tableau VI suivant.



TABLEAU VI

Module d'Young $E$ (dyn/cm <sup>2</sup> )			Allongement à la rupture ( $\Delta l/l_0$ ) x 100 (%)		
20°C	130°C	160°C	20°C	130°C	160°C
2,0 x 10 <sup>8</sup>	3,0 x 10 <sup>8</sup>	4,0 x 10 <sup>7</sup>	600	300	200

Comme film de base, on utilise un film de polytéraphthalate d'éthylène à orientation biaxiale ayant une épaisseur de 19  $\mu$ m et on utilise comme adhésif une solution à 15% en matières solides d'un mélange 95/5 en poids de Vylon 300 (fabriqué par Toyo Boseki K.K.) et le Collonate L (fabriqué par Nippon Polyuréthane K.K.) dans l'acétate d'éthyle. On applique l'adhésif au film de base avec un enducteur à rouleau gravé (ouverture de mailles 150  $\mu$ m x 40  $\mu$ m), et on fait passer le produit obtenu à travers un séchoir de 2 m, à la vitesse de 30 m/mn, puis on réalise un doublage avec un film de copolyester séquencé non orienté épais de 40  $\mu$ m avec une température de serrage de 90 à 95°C et une pression de serrage de 5 bars, selon le procédé de doublage à sec. On réunit deux feuilles du film stratifié ainsi obtenu, les films de copolyester séquencé non orienté se regardant, puis on scelle à chaud à 250°C, sous 2 bars pendant 1 s. La force du scellage à chaud du film est de 3 400 g/cm à la température ordinaire et de 200 g/cm à 160°C.

#### 20 EXEMPLE 6

On extrude à l'état fondu le copolyester séquencé obtenu dans l'exemple 1 et on en revêt une feuille de cuivre ayant une épaisseur de 35  $\mu$ m qu'on a traitée par électrolyse en obtenant une épaisseur de 50  $\mu$ m de résine à la température de 235°C et à la vitesse de 40 m/mn. On réunit deux feuilles du film stratifié ainsi obtenu, les côtés constitués par la résine des films se regardant, puis on scelle à chaud à 250°C sous 4 bars pendant 1 s. La résistance du scellage à chaud du film est de 3 500 g/cm à la température ordinaire (20°C) et de 1 200 g/cm à 160°C.

#### EXEMPLE 7

30 On revêt les deux faces d'un film de polytéraphthalate d'éthylène à orientation biaxiale, épais de 19  $\mu$ m, du copolyester séquencé non orienté épais de 30  $\mu$ m obtenu dans l'exemple 1, en opérant de façon semblable et avec le même adhésif que dans l'exemple 1, en btenant un film stratifié à trois couches constitué d'un film de copolyester séquencé non orienté (épais de

30  $\mu\text{m}$ ), d'un film de polytéréphtalate d'éthylène à rientation biaxiale (épais de 19  $\mu\text{m}$ ) et d'un film de c polyester séquencé non orienté (épais de 30  $\mu\text{m}$ ). On réunit deux feuilles du film ainsi obtenu, puis on scelle à chaud à 250°C sous 4 bars pendant 1 s. La résistance du scellage à chaud du  
5 film est de 3 200 g/cm à la température ordinaire 20°C et de 350 g/cm à 160°C.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs, sans sortir du cadre de  
10 l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Film stratifié adhésif à chaud, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un film de base qui est un film plastique ou une feuille métallique et d'un film d'une résine constituée essentiellement d'un copolyester séquencé ayant un point de fusion supérieur à 180°C mais inférieur à la température à laquelle les caractéristiques du film de base sont altérées et un module d'Young  $\epsilon$  (dyn / cm<sup>2</sup>) et un allongement à la rupture  $(\Delta l / l_0) \times 100$  (%) mesurés à 20°C et à 130°C, ayant les valeurs suivantes
- 10  $10^7$  (dyn / cm<sup>2</sup>)  $< \epsilon < 10^{10}$  (dyn / cm<sup>2</sup>) et  $(\Delta l / l_0) \times 100 > 40$  (%),
- le film de résine recouvrant au moins une face du film de base.
2. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolyester séquencé est constitué d'un segment de polyester cristallin ayant un point de fusion élevé et d'un segment de polymère ayant un bas point de fusion et un poids moléculaire de 400 ou plus.
- 15 3. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolyester séquencé a un point de fusion supérieur à 180°C mais inférieur de 20°C au point de fusion du film de base.
- 20 4. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 2, caractérisé en ce que le segment de polyester cristallin à point de fusion élevé est constitué de 70% en poids ou plus de motifs téréphtalate d'éthylène ou téréphtalate de tétraméthylène, et en ce que, lorsqu'on réalise un polymère susceptible de former des fibres à partir de ce composant seul, ce polymère
- 25 a un point de fusion de 200°C ou plus et a un poids moléculaire de 400 à 10 000.
5. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 2, caractérisé en ce que le segment de polymère ayant un bas point de fusion est un polyéther ou un polyester ayant un poids moléculaire de 400 à 6 000.
- 30 6. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 2, caractérisé en ce que le segment de polymère à bas point de fusion constitue 5 à 80% en poids du copolyester séquencé.
7. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 2, caractérisé en ce que le segment de polymère à bas point de fusion constitue
- 35 de 20 à 50% en poids du copolyester séquencé.

8. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film de base est un film plastique en polyester, polyamide ou polycarbonate, ou une feuille métallique en aluminium ou en cuivre, sous forme d'un film non orienté, à orientation uniaxiale ou à orientation biaxiale.
- 5 9. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film stratifié est constitué d'un film de base ayant une épaisseur de 10 à 500  $\mu\text{m}$  et d'un film de copolyester séquencé ayant une épaisseur de 30 à 500  $\mu\text{m}$ .
10. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film stratifié est constitué d'un film de base ayant une épaisseur de 10 à 30  $\mu\text{m}$  et d'un film de copolyester séquencé ayant une épaisseur de 300 à 100  $\mu\text{m}$ .
11. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine est un copolymère séquencé de polytéréphtalate
- 15 d'éthylène et de polyoxyde d'éthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de polyoxyde d'éthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate d'éthylène et de polyoxyde de tétraméthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de polyoxyde de tétraméthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate
- 20 d'éthylène et de poly- $\epsilon$ -caprolactone, un copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de poly- $\epsilon$ -caprolactone, un copolymère séquencé de polytéréphtalate d'éthylène et de polypivalolactone, un copolymère séquencé de polytéréphtalate d'éthylène et de polyadipate d'éthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate d'éthylène et de polysébaçate
- 25 de néopentyle, un copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de polydodécanoate d'éthylène, un copolymère séquencé de polytéréphtalate de tétraméthylène et de polydodécanoate de néopentyle, un copolymère séquencé de poly(téréphtalate-isophtalate d'éthylène) et de polyoxyde de tétraméthylène ou un copolymère séquencé de poly(téréphtalate-isophtalate
- 30 de tétraméthylène) et de polyoxyde de tétraméthylène.
12. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film de base est un film de polytéréphtalate d'éthylène ayant une épaisseur de 10 à 30  $\mu\text{m}$  et le film de résine est un film épais de 30 à 70  $\mu\text{m}$  constitué d'un copolymère séquencé de téréphtalate
- 35 de tétraméthylène et d'oxyde de tétraméthylène renfermant 20 à 50% en poids de polyoxyde de tétraméthylène ayant un poids moléculaire de 400 à 3 000.

13. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film de base est un film de polytéréphtalate d'éthylène ayant une épaisseur de 10 à 30  $\mu\text{m}$  et le film de résine est un film ayant une épaisseur de 30 à 70  $\mu\text{m}$  constitué d'un copolymère séquencé de poly(téréphtalate-isophtalate de tétraméthylène) et de polyoxyde de tétraméthylène renfermant 20 à 50% en poids de polyoxyde de tétraméthylène ayant un poids moléculaire de 400 à 3 000.
14. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film de résine est obtenu par extrusion à l'état fondu et doublage du copolyester séquencé sur le film de base.
15. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on l'a préparé en appliquant un adhésif sur le film de base et/ou un film de copolyester séquencé et en réunissant ces films.
16. Film stratifié adhésif à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on l'a produit en appliquant une solution de copolyester séquencé sur le film de base, selon une technique de revêtement par rouleau gravé, à rouleaux inversés, à la barre ou par pulvérisation et en séchant pour chasser le solvant.